

Reference. (Page 3 of KR2002-0019221 A)

**[PROBLEMS TO BE SOLVED BY THE INVENTION]**

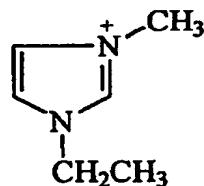
A composite polymer electrolyte, its preparation method and a lithium secondary battery employing the electrolyte are provided to improve the ion conductivity and the mechanical properties and to reduce the interface resistance.

**[CONSTRUCTION AND FUNCTION OF THE INVENTION]**

The polymer electrolyte comprises a lithium salt, a room temperature melting salt as a supporting electrolyte of the lithium salt, and a polymer.

Preferably the cationic component of the room temperature melting salt is 1-ethyl-3-methylimidazolium of the formula 1 or imidazolium tetrafluoroborate.

[formula 1]



The anionic component of the room temperature melting salt is I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> or C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

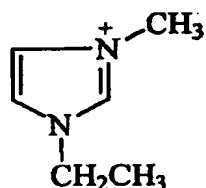
The lithium salt is selected from the group consisting of LiI, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>.

## [Claims]

### <CLAIM 2>

A composite polymer electrolyte according to claim 1, characterized in that said cationic component of the room temperature melting salt is 1-ethyl-3-methylimidazolium of the formula 1 or imidazolium tetrafluoroborate.

[formula 1]



### <CLAIM 3>

The composite polymer electrolyte according to claim 1, characterized in that said anionic component of the room temperature melting salt is I<sup>-</sup>, BF<sub>4</sub><sup>-</sup>, ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>, AsF<sub>6</sub><sup>-</sup>, PF<sub>6</sub><sup>-</sup>, N(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup>, C(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>-</sup>, N(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub><sup>-</sup> or C<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

### <CLAIM 4>

The composite polymer electrolyte according to claim 1, characterized in that said lithium salt is selected from the group consisting of LiI, LiBF<sub>4</sub>, LiClO<sub>4</sub>, LiCF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>, LiAsF<sub>6</sub>, LiPF<sub>6</sub>, LiN(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>, LiC(CF<sub>3</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>, LiN(C<sub>2</sub>F<sub>5</sub>SO<sub>2</sub>)<sub>2</sub> and LiC<sub>4</sub>F<sub>9</sub>SO<sub>3</sub>.

(19) 대한민국특허청(KR)  
 (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7  
 H01M 10/40

(11) 공개번호 특2002- 0019221  
 (43) 공개일자 2002년03월12일

(21) 출원번호 10- 2000- 0052373  
 (22) 출원일자 2000년09월05일

(71) 출원인 삼성에스디아이 주식회사  
 김순택  
 경기 수원시 팔달구 신동 575번지

(72) 발명자 선희영  
 경기도 용인시 기흥읍 농서리 산 14- 1  
 승도영  
 경기도 용인시 기흥읍 농서리 산 14- 1

(74) 대리인 이영필  
 최충수  
 이해영

심사청구 : 있음

(54) 상온 용융염을 포함하는 복합 고분자 전해질

요약

본 발명은 고분자 전해질에 관한 것으로서, 리튬염, 리튬염의 지지전해질(supporting electrolyte)로서 상온 용융염 및 고분자 성분을 포함하는 것을 특징으로 한다. 본 발명에 따른 고분자 전해질은 이온전도성과 기계적 물성이 우수하며 전기화학 안정영역이 4.5 V 이상으로 리튬고분자 전지에 적용이 가능하고, 전극을 웨팅하는 능력이 우수하여 계면 저항을 낮추는 효과도 있다.

대표도  
 도 5

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명의 고분자 전해질에 대한 이온전도도의 상온 용융염(RT MS) 조성 의존성을 나타낸 그래프이다.

도 2는 본 발명의 고분자 전해질에 대한 이온전도도의 리튬염 농도 의존성을 나타낸 그래프이다.

도 3은 본 발명의 고분자 전해질에 대한 이온전도도의 상온 용융염 조성 의존성을 나타낸 그래프이다.

도 4는 본 발명의 고분자 전해질에 대한 이온전도도의 리튬염 의존성을 나타낸 그래프이다.

도 5는 본 발명의 고분자 전해질에 대한 이온전도도의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다.

도 6은 본 발명의 복합 고분자 전해질에 대한 이온전도도의 온도 의존성을 나타낸 그래프이다.

도 7은 본 발명의 고분자 전해질에 대한 전기화학 안정영역을 나타낸 그래프이다.

도 8은 본 발명의 복합 고분자 전해질에 대한 전기화학 안정영역을 나타낸 그래프이다.

도 9는 본 발명의 복합 고분자 전해질에 대한 리튬 금속에 대한 계면 안정성을 나타낸 그래프이다.

#### 발명의 상세한 설명

##### 발명의 목적

##### 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 고분자 전해질에 관한 것으로서, 보다 상세하게는 지지 전해질로서 상온 용융염을, 그리고 첨가제로서 강유 전체 세라믹을 도입한 복합 고분자 전해질에 관한 것이다.

비디오 카메라, 휴대용 전화, 노트북 PC 등의 휴대용 전자기기의 ~~상화 및 고기능화가 진행됨에 따라, 그 구동용 전원~~으로서 사용되는 전지에 대하여 많은 연구가 이루어지고 있다. 특히 충전가능한 리튬 2차 전지는 기존의 납 축전지, 니켈-카드뮴 전지, 니켈수소 전지, 니켈아연 전지 등과 비교하여 단위 중량당 에너지 밀도가 3배정도 높고 금속 충전이 가능하기 때문에 더 많은 기대를 가지고 국내외에서 연구 개발이 활발하게 진행되고 있다.

현재 상용화 되어 있는 리튬이온전지 (LIB: lithium ion battery)는 안전성의 문제, 재료비 고가, 대형 전지 제조의 어려움, 고용량화의 어려움을 갖으며 이를 보완하기 위하여 개발된 것이 리튬 폴리머 전지 (LPB: lithium polymer battery)이다. 리튬 폴리머 전지는 다시 유기전해액이 전혀 포함되지 않는 완전고체형과 유기전해액을 내부에 포함하고 있는 결형, 하이브리드형 등으로 구분할 수 있고, 각각에 대하여 활발한 연구개발이 진행되어 일부는 실용화가 가능한 수준까지 개발되어 있다.

리튬 폴리머 전지에 사용되는 고분자 전해질은 격리막과 이온전도체의 역할을 동시에 수행하는 물질이다. 따라서 이온전도도가 높아야 하며, 취급하기 쉽도록 기계적 물성이 좋아야 하고, 전기화학적으로 안정화되어야 한다. 그러나 결형 고분자는 완전고체형 고분자 전해질에 비해 상온에서의 이온 전도도는 높으나 많은 양의 약체 가소제 및 용매를 함유하기 때문에 물리적 성질 및 리튬금속과의 화학적 안정성이 불량하고, 반면 하이브리드형 고분자 전해질은 가소제 추출 및 전해액 함침단계를 포함하는 생산 공정이 번거롭고, 누액이므로 안전성 확보면에서 품질의 안전성 확보에 어려움이 따른다.

구체적으로 예를 들면, 결형 고분자 전해질과 관련해서는, 에틸렌 글리콜의 디메타크릴산 에스테르, 즉 에틸렌 디메타크릴레이트 (ethylene dimethacrylate ;  $[CH_2C(CH_3)COOCH_2]_2$ )에 지지 전해염과 용매를 첨가하여 이루어지는 액상 조성물에 전자선을 조사하여 가교 고분자를 합성함으로써 제조되는 고분자 전해질이 일본특허공개 03- 207752호에 개시되어 있다. 그러나, 상기 고분자 전해질은 이온전도도가  $10^{-4}$  S/cm 이하이며, 기계적 특성이 너무 유연하여 실제로 2차전지에 적용하기가 어려운 단점이 있다.

한편, 미국특허 제5,463,179호에서는, 고분자 매트릭스에 비교적 딱딱한 관능기를 도입하여 고분자가 이루는 분자들 사이에 안정한 3차원의 공간을 확보함으로써 전도도를 향상시키려는 노력이 있었다. 상기 고분자 매트릭스를 이용하여 제조된 전해질은 이온 전도도가  $4 \times 10^{-3}$  S/cm정도로 우수한 반면에 실제 전지제조시 전극과 전해질간의 계면저항이 상대적으로 높아서 전지의 특성이 저하되어 실용화하기 어렵다는 단점을 가지고 있다.

또한, 액체상의 가소제를 첨가한 고분자 전해질은 이온전도 특성은 크게 향상되는 반면 가소제와 리튬 금속과의 반응성, 누액 및 고온에서의 가스발생 등과 같은 안정성 문제를 안고 있다.

완전고체형 고분자 전해질의 예로는, 미국특허 제4,758,483호 및 제4,792,504호, 제4,908,284호 등에 개시된 폴리 에틸렌 옥사이드(PEO: polyethylene oxide)를 이용한 리튬 2차 전지용 고분자 매트릭스가 있다. 상기 고분자 매트릭스는 PEO를 주쇄(main chain)로 사용하여 가교시켜 제조되는데, PEO는 제조하기 쉽고, 대량 생산도 용이하지만 이를 포함하는 고분자 전해질의 이온전도도가 실온에서  $10^{-6}$  S/cm 이하로 낮다는 단점이 있다. 따라서, 실온에서 사용할 수 없고 45°C 이상, 보통의 경우 60°C 이상에서만 사용할 수 있다는 단점이 있다. 즉, 고온용 고분자 전해질로서는 사용될 수 있지만 일반적인 전자기기가 사용되는 상온에서는 사용할 수 없는 치명적인 단점 때문에 아직 실용화되지 못하고 있는 상태이다.

이와 같이, 고분자 전해질의 이온전도도를 증가시키기 위한 노력은 기계적 특성의 열화를 초래하고, 기계적 물성을 강화하기 위한 노력은 이온전도도의 저하를 초래하므로 실용화를 위해서는 이온전도도와 기계적 물성의 상호 충돌되는 특성을 모두 적절한 수준으로 향상시킬 수 있는 수단이 강구되어야 한다.

#### 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명은 전술한 바와 같은 문제점을 해결하기 위해 만출된 것으로서, 기계적 특성과 이온전도 특성이 모두 우수한 고분자 전해질을 제공하는 것을 기술적 과제로 한다.

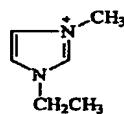
본 발명의 다른 기술적 과제는 상기 고분자 전해질을 제조할 수 있는 방법을 제공하는 것이다.

#### 발명의 구성 및 작용

본 발명은 상기 기술적 과제를 달성하기 위하여, 리튬염, 리튬염의 지지전해질(supporting electrolyte)로서 상온 용융염 및 고분자 성분을 포함하는 고분자 전해질을 제공한다.

본 발명에 의하면, 상기 상온 용융염의 양이온 성분이 하기 화학식 1의 1- 에틸- 3- 메틸이미다졸리움 또는 이미다졸리디움 테트라플루오로보레이트인 것이 바람직하다.

#### [화학식 1]



또한, 상기 상온 용융염의 음이온 성분은  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$  또는  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  인 것이 바람직하다.

상기 리튬염은 리튬이차전지의 전해질로 사용되는 리튬염이라면 어느 것이라도 가능하며, 구체적으로 예를 들면  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  및  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 고분자 성분은 폴리 에틸렌옥사이드, 비정질 폴리에틸렌옥사이드, 폴리프로피렌옥사이드, 폴리비닐피롤리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 것이 바람직하다.

본 발명의 다른 실시예에 의하면,  $PbTiO_3$ ,  $BaTiO_3$ ,  $LiNbO_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 강유전체 물질을 더 포함하는 것이 바람직하다.

본 발명의 실시예에 의하면, 상온 용융염의 함량이 고분자 전해질 총중량을 기준으로 10 내지 50중량%이고, 리튬염:고분자성분의 몰비가 1:4 내지 16인 것이 바람직하다.

상기 강유전체 물질의 첨가량은 고분자 성분과 리튬염의 총중량을 기준으로 1 내지 20중량%인 것이 바람직하다.

본 발명은 또한, 상기 다른 기술적 과제를 달성하기 위하여,

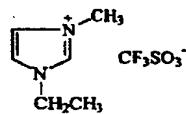
- a) 상온 용융염에 리튬염을 도핑하는 단계;
- b) 캐리어 용매에 고분자 성분을 용해하는 단계;
- c) 상기 단계 a)와 b)의 결과물을 혼합하여 균일한 젤 용액을 만드는 단계;
- d) 상기 젤 용액을 캐스팅하여 전해질 막을 제조하는 단계; 및
- e) 캐리어 용매를 제거하기 위한 건조 단계를 포함하는 고분자 전해질 제조방법을 제공한다.

본 발명의 일실시예에 의하면, 상기 c) 단계의 젤용액에 강유전체 입자를 첨가하여 슬러리는 만드는 단계를 더 포함할 수 있다.

본 발명의 실시예에 의하면, 상기 e) 단계 이후에 미량의 수분 및 잔류 캐리어 용매를 제거하기 위한 진공 건조 단계를 더 포함하는 것이 바람직하다.

이하 본 발명을 보다 상세하게 설명하고자 한다.

본 발명은 고분자 전해질의 지지전해질로서 상온 용융염을 첨가하여 전해질의 전기장에 의한 물질 이동을 상온 용융염의 양이온과 음이온이 주로 담당하도록 하고, 리튬염을 용융염에 도핑함으로써 리튬염 양이온이 확산에 의해 반응전극에 전달되도록 하였다. 따라서, 지지전해질로서 첨가한 상온 용융염은 전해질의 저항을 낮추는 역할을 한다. 대표적인 용융염으로는 하기 구조식의 1- 에틸- 3- 메틸이미다졸리디움 트리플루오로메탄설포네이트를 비롯하여, 이미다졸리움 테트라플루오로보레이트 등을 예로 들수 있다.



상온 용융염과 리튬염이 다량 첨가되므로서 이온 전도 메커니즘은 폴리머 내 염(salt- in- polymer) 시스템에서 염내 폴리머(polymer- in- salt) 시스템을 따르게 된다. 전기장에 의한 전하이동이 고분자 사슬의 유동성에 의존하는 기준의 고분자 전해질과는 달리 상온 용융염의 양이온과 음이온에 의해 이루어지기 때문에 이온전도도가 대폭 증가될 수 있다.

도핑된 리튬염의 농도가 적정 수준을 초과하게 되면 이온전도도가 오히려 감소하는데 이는 양이온과 음이온의 상호작용에 의한 이온 재결합 현상과 유리상전이온도의 증가에 기인한 것으로 판단된다. 즉, 리튬염의 양이 증가하면 이온 재결합 현상에 의해 전하운반체의 농도가 감소하게 되고 이온전도도가 감소하게 된다. 리튬염의 농도가 계속 증가하게 되면 형성된 이온쌍(ion pairs)이 자유이온과 상호작용하여 삼중전하체(triplet)가 형성되므로 이온전도도는 다시 증가할 수 있다. 전극반응에 참여하는 리튬이온은 주로 확산에 의해 전극에 공급된다. 따라서 리튬이온의 농도가 낮으면 고율로 충방전할 때 물질이동제한(mass transfer limitation)에 의한 농도 과전압이 발생할 수 있다. 이와 같은 상황을 고려할 때 적정한 염의 농도는 용융염의 경우 10 내지 50중량%, 리튬염 대 고분자 성분은 몰비로 1:16 내지 1:4인 것이 바람직한 것으로 나타났다.

미세 세라믹 입자의 첨가는 전해질의 기계적 물성을 향상시키며 리튬금속과의 계면 안정성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 그러나, 기존의 세라믹 첨가제는 기계적 물성과 계면안정성은 향상시키지만 이온전도 특성에는 거의 영향을 주지 못하거나 열화를 초래하는 것으로 알려져 있다.

그러나, 본 발명에 의하면, 강유전체 물질을 첨가함으로써 고분자 전해질의 기계적 물성을 보완할 뿐만 아니라 이온전도도의 향상에도 기여할 수 있다. 일반적으로 고분자 전해질에 사용되는 고분자는 유전상수가 매우 낮다. 따라서 해리된 이온간의 재결합 현상을 통해 전하운반체의 농도가 감소하게 된다. 강유전체 물질은 결정구조상 영구 쌍극자를 가지며 이를 통해 전하체의 열역학 안정성을 증가시키므로 전하운반체의 농도를 증가시킨다. 따라서 미세한 강유전체 세라믹 입자의 첨가는 기계적 물성 및 리튬금속에 대한 안정성 뿐만 아니라 이온전도도를 향상시킨다.

이하 실시예 및 비교예를 들어 본 발명을 보다 상세하게 설명하기로 한다.

#### < 실시예 1>

드라이룸내에서, 마그네틱 바가 들어있는 삼각 플라스크에 1- 에틸- 3- 메틸이미다졸리디움 트리플루오로메탄설포네이트(RTMS:상온 용융염의 영문약칭)과  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 를 넣고 교반하여 RTMS에 리튬염을 도핑하였다. 폴리에틸렌온사이드 0.6g을 캐리어 용매인 아세토니트릴 25ml에 용해한 후 리튬염이 도핑된 RTMS를 함께 혼합하여 젤용액을 준비하였다. 원통형의 테플론(PTFE) 훌더를 이용하여 젤용액으로부터 전해질막을 캐스팅하였다. 상온에서 12시간 동안 건조한 후 진공건조기에 넣고 95°C에서 24시간 동안 건조시켰다.

RTMS의 함량이 고분자 전해질 총중량을 기준으로 0, 16, 27, 36 및 43중량%가 되도록 변화시켰으며, 리튬염과 폴리에틸렌온사이드의 몰비(salt to polymer molar ratio)를 1:16으로 하였다.

#### < 실시예 2>

리튬염과 폴리에틸렌온사이드의 몰비를 1:8로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

실시예 1 및 실시예 2에서 제조한 고분자 전해질에 대하여 20°C 이온전도도를 측정하였으며, 그 결과를 도 1에 나타내었다. 도 1에 의하면, 용융염의 첨가에 의해 이온전도도는 1000배 이상 증가하는 것을 알 수 있다. 또한, RTMS의 함량에 따른 이온전도도가 27중량%인 경우에  $1.3 \times 10^{-4}$  S/cm, 36 중량%인 경우에  $2.6 \times 10^{-4}$  S/cm, 43 중량%인 경우에  $3.7 \times 10^{-4}$  S/cm로서, 이온전도도가  $1 \times 10^{-4}$  S/cm으로 매우 우수하며, 용융염의 함량이 증가할수록 이에 비례하여 이온전도도가 향상되는 것을 알 수 있다. 또한 기계적 특성의 경우에도 기존의 액체 가소제와는 다르게 RTMS의 첨가는 전해질의 기계적 특성의 열화를 초래하지 않았다.

#### < 실시예 3>

RTMS의 함량은 43중량%로 하고, 폴리에틸렌옥사이드 대비 리튬염의 물비를 변화시킨 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다. 그 결과 제조된 고분자 전해질의 이온전도도를 측정하여 도 2에 나타내었다. 도 2는 도핑되는 리튬염의 농도에 따른 이온전도도의 변화 양상을 나타낸 그래프이다. 전술한 바와 같이 도핑되는 리튬염의 양이 증가하면 이온 재결합 현상에 의해 전하운반체의 농도가 감소하게 되고 전도도가 감소된다. 리튬염의 농도가 계속 증가하게 되면 형성된 이온쌍이 자유이온과 상호작용하여 삼중전하체가 형성되므로 전도도는 다시 증가하게 된다. 구체적으로, 리튬염대 폴리에틸렌옥사이드의 물비가 1:16이 될 때까지는 이온전도도가 감소하다가 점차 증가하였으며, 약 1:8이 되면 다시 감소하는 것을 알 수 있다. 그러나, 이온전도도는 모두  $1 \times 10^{-4} \text{ S/cm}$ 를 초과하는 것을 알 수 있다.

## &lt; 실시예 4&gt;

RTMS의 함량을 43중량%로 하고, 리튬염 대 폴리에틸렌옥사이드의 물비를 1:16으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

## &lt; 실시예 5&gt;

RTMS의 함량을 27중량%로 하고, 리튬염 대 폴리에틸렌옥사이드의 물비를 1:16으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

## &lt; 실시예 6&gt;

RTMS의 함량을 43중량%로 하고, 리튬염 대 폴리에틸렌옥사이드의 물비를 1:8로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

## &lt; 실시예 7&gt;

RTMS로서 1- 에틸- 3- 메틸이미다졸리움 테트라플루오로보레이트를 사용하고 리튬염으로서  $\text{LiBF}_4$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 제조하였다. RTMS의 함량은 고분자 전해질 총중량을 기준으로 0, 10, 20, 30 및 38중량%가 되도록 변화시켰다. 도 3에 의하면, 용융염의 첨가에 의해 이온전도도는 1000배 이상 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 용융염의 함량이 30중량% 이상이 되면 이온전도도는 다시 감소한다. 이러한 이온전도도 최대값의 존재는  $\text{BF}_4^-$  가  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 에 비해 이온 재결합 경향이 작기때문인 것으로 판단된다. 즉, 본 발명의 용융염 조성 범위에서  $\text{BF}_4^-$ 를 기본으로 하는 염들로 이루어진 고분자 전해질에서는 이온쌍의 형성반응이 우세하지만  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ 를 기본으로 하는 염들로 이루어진 전해질에서는 이온쌍과 자유이온사이의 상호작용에 의한 삼중전하체 형성 반응이 우세하다.

## &lt; 실시예 8&gt;

리튬염으로서  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

## &lt; 실시예 9&gt;

리튬염으로서  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$ 를 사용한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다. 도 4에 의하면, 용융염의 첨가에 의한 이온전도도 증가 효과는  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 를 도핑한 시스템에서 가장 컸다. 그러나 용융염 첨가량이 0.276 g 이상이 되면 이온전도도는 리튬염의 종류에 관계없이 같은 값을 갖는다. 이는 전해질내에서 전기장에 의한 전하이동을 상온 용융염의 양이온과 음이온이 주로 담당하기 때문이다.

## &lt; 비교예 1&gt;

RTMS를 첨가하지 않고, 리튬염 대 폴리에틸렌옥사이드의 물비를 1:16으로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

## &lt; 비교예 2&gt;

RTMS를 첨가하지 않고, 리튬염 대 폴리에틸렌옥사이드의 물비를 1:8로 한 것을 제외하고는 실시예 1과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

실시예 4- 6 및 비교예 1- 2의 고분자 전해질에 대하여 온도에 따른 이온전도도의 변화를 측정하였다. 측정결과는 도 5의 그래프로 나타내었는데, 도 5로부터 RTMS를 첨가하지 않은 고분자 전해질의 경우에는 상온에서의 이온전도도가  $10^{-8}$  S/cm로 매우 낮게 나타나는 반면, RTMS를 첨가한 경우에는  $10^{-4}$  S/cm으로 매우 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

## &lt; 실시예 10&gt;

강유전체 물질로서  $PbTiO_3$ 를 20종량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

## &lt; 실시예 11&gt;

강유전체 물질로서  $BaTiO_3$ 를 10종량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

## &lt; 실시예 12&gt;

강유전체 물질로서  $BaTiO_3$ 를 20종량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

실시예 6과 10- 12의 고분자 전해질에 대하여 온도에 따른 이온전도도를 측정하여 도 6에 나타내었다. 강유전체 물질을 첨가함으로써 이온전도도가 더욱 향상됨을 알 수 있으며 온도가 증가할수록 그 효과가 커지는 것도 알 수 있다.

한편, 고분자 전해질이 리튬전지 시스템에서 광범위한 적용성을 갖기 위해서는 전기화학 안정영역이 매우 중요하다. 따라서, 실시예 4의 고분자 전해질에 대하여 순환동전위실험(cyclic voltammetry)을 통해 전기화학 안정영역을 평가하였다(도 7). 또한 고분자 전해질의 전기화학 안정영역에 대한 강유전체 물질의 영향을 조사하기 위해 실시예 11의 복합 고분자 전해질에 대하여 순환동전위실험을 실시하였다(도 8). 측정온도는 50°C, 스캔속도는 5mV/s로 하였다. 도 7과 8로부터, 본 발명에 의한 고분자 전해질의 전기화학 안정영역은 4.5 V이상으로서 대부분의 4V급 리튬산화물 전극의 도입이 가능하다는 것을 알 수 있다. 또한 본 발명된 고분자 전해질은 - 1 ~ 5 V사이의 전위 영역에서 리튬의 산화·환원 반응 이외에는 다른 반응은 관측 되지 않았다. 리튬의 산화·환원은 매우 가역적으로 진행되었으며 사이클이 진행됨에 따른 피크 전류의 감소는 관측되지 않았다. 따라서 전해질과 리튬 금속의 계면이 안정된 상태로 유지됨을 알 수 있다.

## &lt; 실시예 13&gt;

강유전체 물질로서  $PbTiO_3$ 를 10종량% 첨가한 것을 제외하고는 실시예 6과 동일한 방법으로 고분자 전해질을 제조하였다.

비교예 2, 실시예 6, 11 및 13의 고분자 전해질에 대하여 전극 웨팅(wetting) 능력을 계면저항의 시간 의존성으로 평가하였다. 각각의 고분자 전해질에 대하여 50°C에서 전기화학적 임피던스 스펙트로스코피를 측정하여 도 9에 나타내었다. (a)는 비교예 2, (b)는 실시예 6, (c)는 실시예 11, (d)는 실시예 13의 고분자 전해질을 나타낸다. 강유전체 세라믹 및 RTMS를 첨가한 고분자 전해질에 대한 계면저항의 시간 의존성을 나타내었다. 본 발명에 의한 고분자 전해질의

경우에는 전해질과 리튬전극과의 계면 안정성을 향상되는 것을 알 수 있다.

### 발명의 효과

본 발명에 따른 고분자 전해질은 이온전도성과 기계적 물성이 우수하며 전기화학 안정영역이 4.5 V 이상으로 리튬고분자 전지에 적용이 가능하고, 전극을 웨팅하는 능력이 우수하여 계면 저항을 낮추는 효과도 있다.

### (57) 청구의 범위

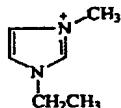
#### 청구항 1.

리튬염, 리튬염의 지지전해질(supporting electrolyte)로서 상온 응용염 및 고분자 성분을 포함하는 고분자 전해질.

#### 청구항 2.

제1항에 있어서, 상기 상온 응용염의 양이온 성분이 하기 화학식 1의 1- 에틸- 3- 메틸이미다졸리움 또는 이미다졸리움 테트라플루오로보레이트인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

#### [화학식 1]



#### 청구항 3.

제1항에 있어서, 상기 상온 응용염의 음이온 성분은  $\text{I}^-$ ,  $\text{BF}_4^-$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$ ,  $\text{AsF}_6^-$ ,  $\text{PF}_6^-$ ,  $\text{N}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2^-$ ,  $\text{C}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3^-$ ,  $\text{N}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2^-$  또는  $\text{C}_4\text{F}_9\text{SO}_3^-$  인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

#### 청구항 4.

제1항에 있어서, 상기 리튬염은  $\text{LiI}$ ,  $\text{LiBF}_4$ ,  $\text{LiClO}_4$ ,  $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ ,  $\text{LiAsF}_6$ ,  $\text{LiPF}_6$ ,  $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ ,  $\text{LiN}(\text{C}_2\text{F}_5\text{SO}_2)_2$  및  $\text{LiC}_4\text{F}_9\text{SO}_3$ 로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

#### 청구항 5.

제1항에 있어서, 상기 고분자 성분은 폴리 에틸렌옥사이드, 비정질 폴리 에틸렌옥사이드, 폴리 프로필렌옥사이드 및 폴리 비닐피리돈으로 이루어진 군에서 선택되는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

#### 청구항 6.

제1항에 있어서,  $\text{PbTiO}_3$ ,  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{LiNbO}_3$ 로 이루어진 군에서 선택되는 강유전체 물질을 더 포함하는 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

#### 청구항 7.

제1항에 있어서, 상온 용용염의 함량이 고분자 전해질 총중량을 기준으로 10 내지 50중량%이고, 리튬염:고분자성분의 몰비가 1:4 내지 16인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 8.

제6항에 있어서, 상기 강유전체 물질의 첨가량은 고분자 성분과 리튬염의 총중량을 기준으로 10 내지 20중량%인 것을 특징으로 하는 고분자 전해질.

청구항 9.

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항의 고분자 전해질을 채용한 리튬이차 전지.

청구항 10.

- a) 상온 용용염에 리튬염을 도핑하는 단계;
- b) 캐리어 용매에 고분자 성분을 용해하는 단계;
- c) 상기 단계 a)와 b)의 결과물을 혼합하여 균일한 젤 용액을 만드는 단계;
- d) 상기 젤 용액을 캐스팅하여 전해질 막을 제조하는 단계; 및
- e) 캐리어 용매를 제거하기 위한 건조 단계를 포함하는 제1항의 고분자 전해질 제조방법.

청구항 11.

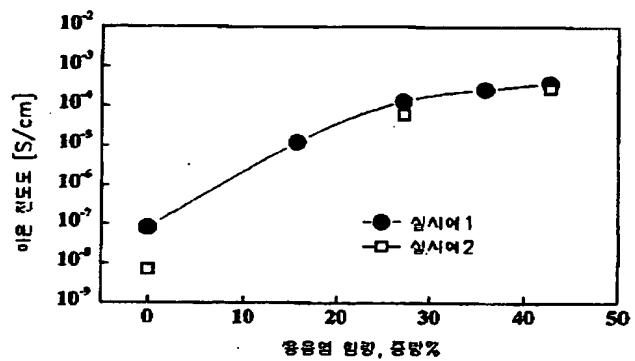
제10항에 있어서, 상기 c) 단계의 젤용액에 강유전체 입자를 첨가하여 슬러리를 만드는 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 12.

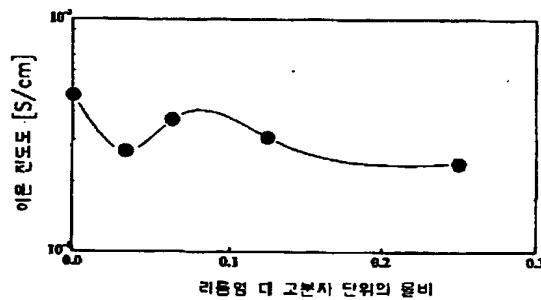
제10항에 있어서, 상기 e) 단계 이후에 미량의 수분 및 잔류 캐리어 용매를 제거하기 위한 진공 건조 단계를 더 포함하는 것을 특징으로 하는 방법.

도면

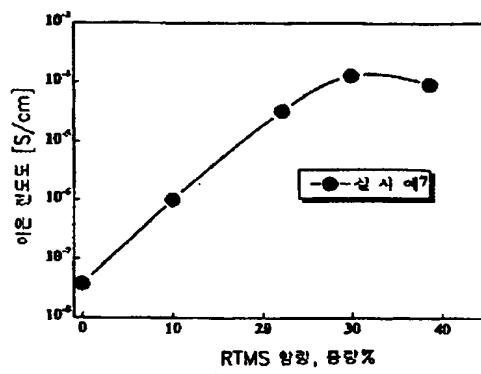
도면 1



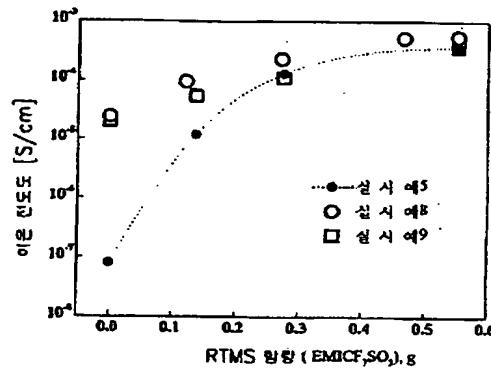
도면 2



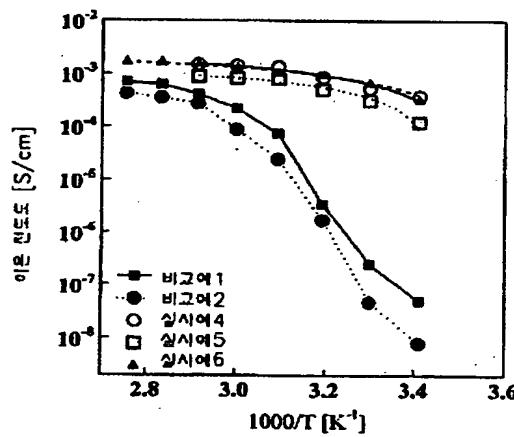
도면 3



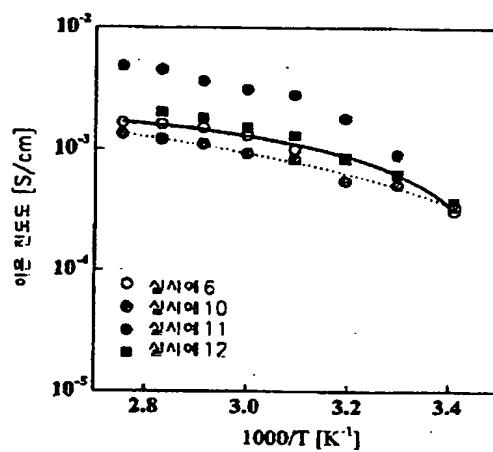
도면 4



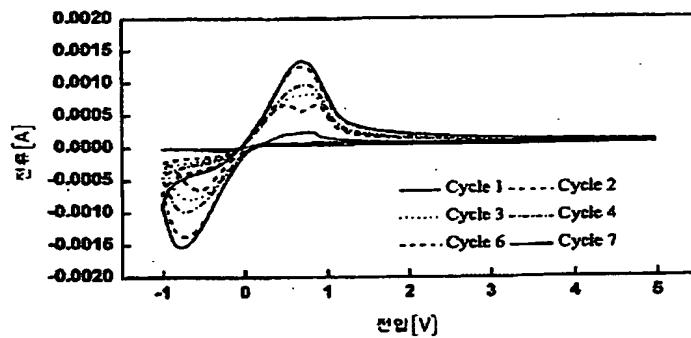
도면 5



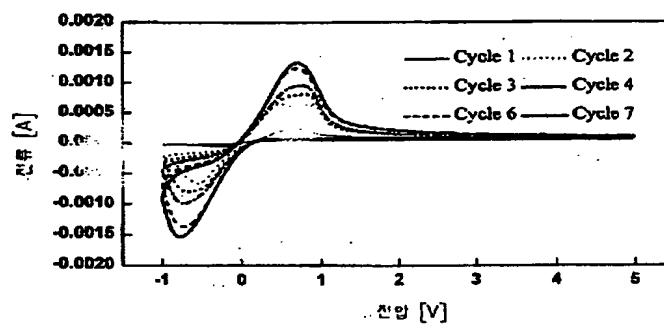
도면 6



도면 7



도면 8



## 도면 9

